

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-327731
(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
C08L 23/12
C08L 23/14
C08L 23/16
H01M 2/16

(21)Application number : 2002-134232

(71)Applicant : CHISSO CORP
CHISSO SEKIYU KAGAKU KK

(22)Date of filing : 09.05.2002

(72)Inventor : SAKAMOTO SHUJI
NIIFUKU TAKASHI
YAMAUCHI JUNICHI

(54) POLYOLEFIN RESIN POROUS MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyolefin resin porous membrane which has a suitable function for cell separators having an excellent function as a porous membrane, separating membranes, air-permeable waterproofing materials and the like and, simultaneously, is inexpensive.

SOLUTION: The polyolefin resin porous membrane has a polyolefin resin (C) composed of (A) 30-90 wt.% crystalline polypropylene and (B) 10-70 wt.% propylene- α -olefin copolymer dispersed in the crystalline polypropylene (A) as the major component, and pores communicated to the region of the copolymer (B).

△

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-327731

(P2003-327731A)

(43)公開日 平成15年11月19日 (2003.11.19)

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	データコード(参考)
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 4 F 0 7 4
C 0 8 L 23/12		C 0 8 L 23/12	4 J 0 0 2
23/14		23/14	5 H 0 2 1
23/16		23/16	
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P
		審査請求 未請求 請求項の数 6	O L (全 11 頁)
(21)出願番号	特願2002-134232(P2002-134232)	(71)出願人	000002071 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号
(22)出願日	平成14年5月9日(2002.5.9)	(71)出願人	596032100 チッソ石油化学株式会社 東京都中央区勝どき三丁目13番1号
		(72)発明者	坂本 秀志 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社加工品開発研究所内
		(72)発明者	新福 隆志 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ 石油化学株式会社加工品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂多孔膜

(57)【要約】

【課題】多孔膜としての機能に優れた電池セパレータや分離膜、通気防水材等に好適な機能を有し、かつ安価なポリオレフィン樹脂多孔膜を提供する。

【解決方法】結晶性ポリプロピレン (A) 3.0～9.0重量%と、結晶性ポリプロピレン (A) 中に分散したプロピレン- α -オレフィン共重合体 (B) 1.0～7.0重量%とからなるポリオレフィン樹脂 (C) を主成分とし、共重合体 (B) 領域に連通した細孔を有するポリオレフィン樹脂多孔膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶性ポリプロピレン(A)30～90重量%と、結晶性ポリプロピレン(A)中に分散したプロピレン- α -オレフィン共重合体(B)10～70重量%とからなるポリオレフィン樹脂(C)を主成分とし、共重合体(B)領域に、連通した細孔を有することを特徴とするポリオレフィン樹脂多孔膜。

【請求項2】結晶性ポリプロピレン(A)のメルトフローレートをMFR_{pp}とし、プロピレン- α -オレフィン共重合体(B)のメルトフローレートをMFR_{rc}とした時、メルトフローレートの比MFR_{pp}/MFR_{rc}が1.0以下であることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【請求項3】ポリオレフィン樹脂(C)が、1段目で結晶性ポリプロピレン(A)を製造し、連続して2段目でプロピレン- α -オレフィン共重合体(B)を製造する工程を含む多段重合法により得られたことを特徴とする請求項1もしくは2記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【請求項4】細孔の平均孔径が0.01～10μm、多孔膜の空隙率が20～90%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【請求項5】連通した細孔が、ポリオレフィン樹脂(C)を主成分とした樹脂組成物を溶融押出し、ドラフト比1～10の範囲で膜状成形物を形成した後、その膜状成形物を100℃以下の温度で少なくとも一方方向に延伸することにより形成されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【請求項6】膜状成形物を延伸する方向、横(TD)方向であることを特徴とする請求項5記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィン樹脂多孔膜に関する。詳しくは、分離膜や電池セパレータ等に好適なポリオレフィン樹脂多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】連通した細孔を有するプラスチック多孔膜は様々な用途に用いられており、医療用、工業用の滤過、分離等に用いられる分離膜や、電池セパレータ、電解コンデンサー用セパレータ等のセパレータ、更に紙おむつ用パッギーシート等の衛生材料、ハウスラップや屋根下地材等の建材等に広く使用されている。特に、ポリオレフィン樹脂多孔膜は有機溶剤やアルカリ性または酸性の溶液に対する耐性を有するため、これら用途に広く好適に使用されている。

【0003】ポリオレフィン樹脂多孔膜の製造方法としては次のものが知られている。

(a)ポリオレフィン樹脂にシリカやタルク等の無機充填剤やポリオレフィンと非相溶性のナイロンやポリエチ

レンテレフタート等の有機質充填剤を混合して成形したシートを、少なくとも一方方向に延伸し、マトリックスポリマーと充填剤の界面に空隙(細孔)を生じさせる方法(以下「多成分延伸法」という)が特開昭52-69476号公報、特許第1638935号、特開昭58-198536号公報に開示されている。

(b)高ドラフト比で製膜した結晶性ポリプロピレンのシートを、必要に応じて加熱処理し、少なくとも一方に延伸し、結晶ラメラ間をフィブリル化させ多孔膜を得る方法(以下「単成分延伸法」という)が特開昭56-106928号公報、特許第1945346号、特許第2509030号に開示されている。

(c)ポリオレフィン樹脂に有機液状体や無機質充填剤等を混合して成形したシートから、該液状体や無機質充填剤を抽出し、必要に応じ該抽出の前後に延伸を行う方法(以下「混合抽出法」という)が特許第1290422号、特許第1882898号、特許第1699207号、特許第2513768号公報に開示されている。

【0004】上記(a)の多成分延伸法には、無機質充填剤混合系と有機質充填剤混合系が知られているが、前者の場合は、無機質充填剤の添加量を多くする必要があり、マトリックスポリマーであるポリオレフィン本来の物性や風合いが低下したり、酸・アルカリに弱い等の課題があった。また、後者の有機質充填剤混合系では、ポリオレフィン本来の物性や風合いが低下するだけでなく、マトリックスポリマーへの有機質充填剤の微分散が難しく、細孔の平均孔径が小さい多孔膜や空隙率の大きい多孔膜が得られ難い等の課題があった。

【0005】上記(b)の単成分延伸法は、高ドラフト比で製膜した膜状成形物を別工程で長時間に渡り熱処理した後、特殊な条件下で多段延伸を行うものであり、方法が特殊なだけでなく、製造に長時間を要し、生産性が低いという課題があった。また、結晶ラメラ間をフィブリル化するため、空隙率の大きい多孔膜が得られ難く、更に、高配向でかつ高結晶化されたシートを延伸するため、得られた多孔膜が裂けやすいという課題を有していた。

【0006】上記(c)の混合抽出法は、シート中の有機液状体を有機溶媒にて、また、無機質充填剤をアルカリ性溶媒にて抽出する工程、抽出後のシートを洗浄及び乾燥する工程からなり、製造工程が複雑であった。また、有機液状体を用いる場合は、シート中の有機液状体の含有率が40～60重量%にも達するため、高速製膜性や延伸性に課題がある他に、各工程でロール等への有機液状物の付着等が発生し、生産性に課題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のポリオレフィン樹脂多孔膜に関する前記課題を解決すべく、されたものであり、多孔膜としての機能に優れた電池セパレータや分離膜、通気防水材等に好適な機能を有し、

かつ安価なポリオレフィン樹脂多孔膜を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、観察検討した結果、結晶性ポリプロピレン（A）30～90重量%と、結晶性ポリプロピレン（A）中に分散したプロピレン- α -オレフィン共重合体（B）10～70重量%とかなるポリオレフィン樹脂（C）を主成分とし、共重合体（B）領域に連続した細孔を有することを特徴とするポリオレフィン樹脂多孔膜によって本課題が解決されることを見出しこの見知りに基づいて本発明を完成した。尚、本発明において連続した細孔とは、共重合体（B）領域に連続的に形成され、結果的に多孔膜の画面をつなぐ経路となる細孔をいう。

【0009】本発明は、以下によって構成される。

1. 結晶性ポリプロピレン（A）30～90重量%と、結晶性ポリプロピレン（A）中に分散したプロピレン- α -オレフィン共重合体（B）10～70重量%とかなるポリオレフィン樹脂（C）を主成分とし、共重合体（B）領域に連続した細孔を有することを特徴とするポリオレフィン樹脂多孔膜。

【0010】2. 結晶性ポリプロピレン（A）のメルトフロー-レートをMFR_Pとし、プロピレン- α -オレフィン共重合体（B）のメルトフロー-レートをMFR_Rとした時、メルトフロー-レートの比MFR_P/MFR_Rが1.0以下であることを特徴とする前記1項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【0011】3. ポリオレフィン樹脂（C）が、1段目で結晶性ポリプロピレン（A）を製造し、連続して2段目でプロピレン- α -オレフィン共重合体（B）を製造する工程を含む多段階合法により得られたことを特徴とする前記1項もしくは2項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【0012】4. 細孔の平均孔径が0.01～1.0μm、多孔膜の空隙率が20～90%であることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【0013】5. 連続した細孔が、ポリオレフィン樹脂（C）を主成分とした樹脂組成物を溶融押出し、ドラフト比1～10の範囲で膜状成形物に形成した後、その膜状成形物を100℃以下の温度で少なくとも一方に延伸することにより形成されることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【0014】6. 膜状成形物を延伸する方向が、横（T）D）方向であることを特徴とする前記5項記載のポリオレフィン樹脂多孔膜。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施形態を説明する。

【0016】（1）ポリオレフィン樹脂

本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜には、結晶性ポリプロピレン（A）と、プロピレン- α -オレフィン共重合体（B）とかなり、結晶性ポリプロピレン（A）のマトリックス中に共重合体（B）がドメインとして微分散しているポリオレフィン樹脂（C）が使用される。

【0017】（1）結晶性ポリプロピレン（A）

結晶性ポリプロピレン（A）は、主としてプロピレン重合単位からなる結晶性の重合体であり、好ましくはプロピレン重合単位が全体の90重量%以上であるポリプロピレンである。具体的には、プロピレンの単独重合体であってもよく、また、プロピレン重合単位90重量%以上と α -オレフィン10重量%以下のランダムまたはブロック共重合体であってもよい。結晶性ポリプロピレン（A）が共重合体の場合に使用される α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペニテン、3-メチル-1-ペニテン等を挙げることができる。このうち、プロピレン単独重合体またはプロピレン重合単位の含量が90重量%以上のプロピレン-エチレン共重合体を用いるのが、製造コストの点から好ましい。

【0018】また、結晶性ポリプロピレン（A）のメルトフロー-レートMFR_Pは製膜の安定性から0.1～50g/10分の範囲のものが好ましい。

【0019】（ii）プロピレン- α -オレフィン共重合体（B）

プロピレン- α -オレフィン共重合体（B）は、プロピレンとプロピレン以外の α -オレフィンとのランダム共重合体である。プロピレン重合単位の含量は、共重合体（B）全体に対する重合基準で20～80重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは20～75重量%、更に好ましくは20～70重量%である。プロピレン重合単位の含量が80重量%を超える場合または20重量%未満の場合、結晶性ポリプロピレン（A）のマトリックス中に存在する共重合体（B）ドメインに細孔が形成されにくく、本発明の目的とする多孔膜としての特性が得られにくい。

【0020】共重合体（B）に使用されるプロピレン以外の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、4-メチル-1-ペニテン、3-メチル-1-ペニテン等が挙げられる。このうち α -オレフィンとしてエチレンを用いたプロピレン-エチレン共重合体が、製造コストの点から好ましく用いられる。

【0021】プロピレン- α -オレフィン共重合体（B）のメルトフロー-レートMFR_Rは特に規定されないが、0.1～20g/10分の範囲が成形加工がしやすいため好適である。また共重合体（B）を結晶性ポリプロピレン（A）のマトリックス中に微分散させるためには、結晶性ポリプロピレン（A）と共重合体（B）

とのMFRの比MFR_{Pp}/MFR_{RC}（以下、「MFR比」という）は10以下、更に好ましくは0.2~5の範囲となるよう共重合体（B）のMFR_{RC}を選択するのが好ましい。MFR比が上記の範囲であると、前述の延伸工程における低温での延伸性が向上する。

【0022】(ii) ポリオレフィン樹脂（C）
本発明のポリオレフィン樹脂（C）中の結晶性ポリプロピレン（A）の含量は、ポリオレフィン樹脂（C）全量に対し3.0~9.0重量%、好ましくは4.0~8.0重量%であり、プロピレン-α-オレフィン共重合体（B）の含量は1.0~7.0重量%、好ましくは2.0~6.0重量%である。共重合体（B）の含量が1.0重量%未満の場合には、共重合体（B）領域に形成された細孔の連なりが少なくなることから本発明の通過した細孔が得られにくく、7.0重量%を超える場合には、結晶性ポリプロピレン（A）中に存在する共重合体（B）の微分散構造が得られ難くなる。

【0023】前記ポリオレフィン樹脂（C）の製造方法は特に限定されず、上記の条件を満足すれば、いかなる製造方法を用いてもよい。例えば、各々別個に重合して得られた結晶性ポリプロピレン（A）とプロピレン-α-オレフィン共重合体（B）とを溶融混練等によって混合することによりポリオレフィン樹脂（C）を製造してもよい。具体的には、チタン担持触媒等のチーグラーナッタ触媒を用いて重合したプロピレン-α-オレフィン共重合体（B）や共重合体（B）に該当する市販のエチレン-プロピレンゴムと結晶性ポリプロピレン（A）とを溶融混合する方法が例示できる。

【0024】また、結晶性ポリプロピレン（A）と共に重合体（B）とを多段重合により順続的に重合することによってポリオレフィン樹脂（C）を製造してもよい。例えば、複数の重合器を使用し、1段目で結晶性ポリプロピレン（A）を製造し、引続き2段目で結晶性ポリプロピレン（A）の存在下に共重合体（B）を製造し、ポリオレフィン樹脂（C）を順続的に製造する方法が例示できる。この順続重合法は、上記した溶融混合法に比べて製造コストが低く、また、結晶性ポリプロピレン（A）中に共重合体（B）が均一に分散したポリオレフィン樹脂（C）が安定して得られるため好ましい。

【0025】本発明において、特に好ましいポリオレフィン樹脂（C）は、上記順続重合法により製造し、前記MFR比を10以下、更に好ましくは0.2~5の範囲となるよう調整したものである。MFR比をこの範囲とすることにより、結晶性ポリプロピレン（A）中に共重合体（B）が均一にかつ微細に分散するため、ポリオレフィン樹脂（C）の延伸処理を行った際に、結晶性ポリプロピレン（A）中に分散した共重合体（B）領域に均一かつ微細な細孔が生じ、その結果、平均細孔径が小さく空隙率の大きい多孔膜が得られる。

【0026】本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜には、

結晶性ポリプロピレン（A）中に微分散した共重合体（B）領域に微細な開裂が多数認められる。結晶性ポリプロピレン（A）と相溶性を有する共重合体（B）が、結晶性ポリプロピレン（A）より低強度であるため、延伸応力により共重合体（B）領域で開裂が発生したと推察される。このメカニズムは從来の無機質フィラーや異種ポリマーを混合及び延伸した多成分延伸と根本的に異なるところであり、その結果、得られた多孔膜は、平均細孔径が小さく、空隙率や通気度が大きいものとなっている。

【0027】尚、本発明において共重合体（B）領域とは、共重合体（B）自体が占める領域、及び共重合体（B）とそれに隣接する物質との境界領域をい。従つて、共重合体（B）領域に生じる細孔には、共重合体（B）自体が占める領域の中で生じる開裂による細孔、及び結晶性ポリプロピレン（A）等と共に重合体（B）との境界領域で生じる界面剥離による細孔が含まれる。

【0028】前記のようなMFR比を有するポリオレフィン樹脂（C）は、具体的には国際公開WO 97/19135号公報、特開平8-27238号公報等に記載されている方法により製造することができる。尚、ポリオレフィン樹脂（C）は前記の方法で製造することができる限り、市販品の中から所望の仕様のものを選択して用いてもよい。

【0029】尚、前記MFR比は、通常は結晶性ポリプロピレン（A）のMFR_{Pp}及びプロピレン-α-オレフィン共重合体（B）のMFR_{RC}を各々割定することにより求められる。しかし、ポリプロピレン樹脂を多段重合により順続的に製造した場合（最初に結晶性ポリプロピレン（A）を重合し、次いで共重合体（B）を重合する場合）は、共重合体（B）のMFR_{RC}を直接測定できないため、直接測定可能な結晶性ポリプロピレン（A）のMFR_{Pp}、得られるポリオレフィン樹脂（C）のメルトフローレートMFR_{WHOLE}及びポリオレフィン樹脂（C）中の共重合体（B）の含有量W_{BC}（重量%）から、下記式によりMFR_{RC}を算出しても、MFR比を求めることができる。

$$\log(MFR_{RC}) = (\log(MFR_{WHOLE}) - (1 - W_{BC}/100) \log(MFR_{Pp})) / (W_{BC}/100)$$

【0030】(2) ポリオレフィン樹脂多孔膜形成用樹脂成形物
本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜を形成するための膜状成形物の成形材料である樹脂成形物は、ポリオレフィン樹脂（C）を主成分とするが、更に通常のポリオレフィンに使用される酸化防止剤、中和剤、 α 晶核剤、 β 晶核剤、ヒンダードアミン系耐候剤、紫外線吸収剤、防腐剤や帶電防止剤等の界面活性剤、無機充填剤、滑剤、アンチブロッキング剤、抗菌剤、防藻剤、顔料等を必要に応じて配合することができる。尚、本発明において主成分とは最も多い成分をいう。

【0031】酸化防止剤としては、テトラキス【メチレン-3-(3', 5'-ジエーテル-4'-ヒドロキシフェニル) ブロピオネート】メタン、2, 6-ジエーテル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3', 5'-ジエーテル-4'-ヒドロキシフェニル) ブロピオネート、トリス(3, 5-ジエーテル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート等のフェノール系酸化防止剤、またはリカル(2, 4-ジエーテル-4-ヒドロキシベンジル) フォスファイト、トリス(ノニルフェニル) フォスファイト、ジステアリルベンタエリスリトルジオフスファイト、テトラキス(2, 4-ジエーテル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレートジフォスフォナイト等のリン系酸化防止剤等が例示できる。

【0032】中和剤としてはステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸塩類が例示でき、無酸化植物及びブロッキング防止剤としては炭酸カルシウム、シリカ、ハイドロタルサイト、ゼオライト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム等が例示でき、滑剤としてはステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド類が例示でき、電線電力防止剤としてはダリセリンモノステアレート等の脂肪酸エステル類が例示できる。

【0033】これらの添加剤の配合量は、ポリオレフィン樹脂多孔膜の使用目的等により適宜選択することができるが、通常前記樹脂組成物全量に対し0.001~5重量%程度とするのが好ましい。

【0034】また、本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜を形成するための前記樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、プロピレンの单体共合体、プロピレンを主成分とするプロピレン以外の单体量と之の二元以上とのランダム合体やポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルベンゼン樹脂等の他のオレフィン樹脂の1種以上を併用しても構わない。

【0035】更に、前記樹脂組成物の軟化温度を低下させたり柔軟性を向上させたためにシングルサイト触媒や公知のマルチサイト触媒で貯蔵されたエチレン-ジエン弾性共重合体、エチレン-プロピレン弾性共重合体、スチレン-ブタジエン弾性共重合体等の弾性共重合体を添加しても構わない。

【0036】前記ポリオレフィン樹脂(C)と上記添加剤を配合する方法は特に限定されず、例えばヘンシェルミキサー(商品名)等の高速攪拌機付混合機及びリボンブレンダー並びにタンブラー-ミキサー等の通常の配合装置により配合する方法(ドライブレンド)が例示でき、更に通常の単軸押出機または二軸押出機等を用いてペレット化する方法が例示できる。

【0037】(3)ポリオレフィン樹脂多孔膜の形成本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜は、ポリオレフィン樹脂(C)を主成分とした前記樹脂組成物を溶融押出しで、低ドラフト比で膜状成形物に形成した後、その膜状

成形物を100℃以下の温度で少なくとも一方に延伸することにより形成することができる。その工程は、製膜工程と延伸工程からなる。

【0038】(i)製膜工程

前記樹脂組成物から膜状成形物を得るための製膜工程には、公知のインフレーションフィルム成形法、Tダイフィルム成形法、カレンダー成形法等の方法が用いられるが、膜原さの精度が高く多層化が容易なTダイフィルム成形法が好適に用いられる。

【0039】前記樹脂組成物は、180℃以上の押出成形温度で塑性することができるが、ダイス内圧力を低減させ後述のドラフト比を低減させる目的と、マトリックスギヤーである結晶性ポリプロピレン(A)の剛性を向上させて結晶性ポリプロピレン(A)中に分散したプロピレン-α-オレフィン共重合体(B)領域に均一かつ微細な細孔が生じさせやすくするため、220~300℃での押出成形温度が好適に用いられる。

【0040】溶融混練された前記樹脂組成物は、ダイリップにより押出されるが、この際、ダイリップのクリアランスは、該ダイリップクリアランスCLと膜状成形物の膜厚さd0の比で定義されるドラフト比(CL/d0)が好ましくは1~1.0、更に好ましくは1~5となるように設定する。ドラフト比がこの範囲であれば所期の平均細孔径や空隙率を有する多孔膜が得られる。

【0041】また、マトリックスポリマーである結晶性ポリプロピレン(A)の剛性を向上させて結晶性ポリプロピレン(A)中に分散したプロピレン-α-オレフィン共重合体(B)領域に均一かつ微細な細孔を生じさせやすくするため、ダイリップより押出される膜状成形物の冷却は、徐冷することが望ましく、インフレーション成形の場合には冷却時のエア-風量を低減させ、Tダイフィルム成形法では冷却ロールの温度を60~120℃、更に好ましくは70~110℃の範囲で冷却することが望ましい。60℃未溝のロール温度では所期の多孔化が得られ難く、120℃を超えると溶融樹脂がロールへ密着しやすく生産性に劣る等の課題がある。

【0042】製膜工程で得られた膜状成形物の厚さは特に限定されるものではないが、次の延伸工程における延伸及び熱処理条件と多孔膜の用途の要因特性によって決定され、2.0μm~2mm、好ましくは50μm~500μm程度であって、製膜速度は1~100m/minの範囲が好適に用いられる。これらの厚さの膜状成形物は、前記冷却ロールとエア-吹き出し口を有するエーナイフ、前記冷却ロールと一对の金属性ロール、前記冷却ロールとステンレスベルト等の組み合わせからなる各種製膜装置により得られる。

【0043】更に、本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜は、公知の無機質充填剤、有機質充填剤等を含有した樹脂組成物を本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜形成用樹脂組成物と共に押出して膜状成形物としても構わない。

この場合、充填剤等を含有した樹脂組成物を構成するポリマーは、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂が相溶性の観点から望ましい。

【0044】尚、得られた膜状成形物には、次の延伸工程に供する前に、結晶化度を更に向上させるために熱処理を施しても構わない。熱処理は、例えば、加熱空気循環オーブンまたは加熱ロールにより、80～150℃程度の温度で1～30分間程度加熱することにより実施される。

【0045】(i)延伸工程

前記製膜工程で製膜された膜状成形物は、次いで少なくとも横(MD)方向もしくは横(TD)方向のいずれか一方に延伸され、結晶性ポリプロピレン(A)中に微分散したプロピレン-α-オレフィン共重合体(B)領域に通過した0.01～1.0μm程度の細孔が形成される。この点が、本発明の製造方法が、従来技術である単成分延伸法、多成分延伸法及び混合法抽出法等と根本的に異なるところである。これにより本発明の製造方法は、混合抽出法のような複雑な抽出及び乾燥工程等の製造工程や、結晶性ポリオレフィン(A)のラメラ結晶間のフィブリル化により細孔を発現させる多成分延伸法に見られる膜表面の熱処理による結晶化工程等を不要とするだけでなく、マトリックスポリマーと充填剤の界面に空隙を生じさせる多成分延伸法の場合の延伸性不良や平均細孔径が大きくなりやすく空隙率が低い等の課題を大幅に改善し、任意の平均細孔径や空隙率を有する多孔膜を優れた生産性を以て提供することを可能にする。

【0046】延伸の方法は、一方向に延伸する一輪延伸法の他に、一方向に延伸した後、もう一方の方向に延伸する逐次二輪延伸法、縱横方向に同時に延伸する同時二輪延伸法、更に、一輪方向と多段延伸を行ったり、逐次二輪延伸や同時に延伸の後に更に延伸を行う方法が挙げられ、何れの方法を用いても良い。尚、膜状成形物は前記製膜工程においてドラフトされるため、例え低ドラフト比で製膜された膜状成形物であっても、結晶性ポリプロピレン(A)中に微分散したエチレン-α-オレフィン共重合体(B)は樹脂の流れ方向つまり横(MD)方向に沿って配向しており、一段の延伸は横方向への一輪延伸法もしくは縱横方向への同時二輪延伸法により行なうことが望ましい。

【0047】この一段目の延伸温度は、プロピレン-α-オレフィン共重合体(B)の融点T_mより低いことが好ましく、10～100℃の温度範囲が好適に用いられるが、更に本発明では、ポリオレフィン樹脂(C)を特定の組成とすることによりこれらの温度領域における低温延伸性に優れるを見出した。また、延伸倍率は、特に限定はなく必要に応じて行われる二段目の延伸条件や多孔膜の用途の要求特性から決定されるが、縱延伸の場合、通常1.5倍～7倍である。延伸倍率がこの範囲であれば優れた特性を持つ多孔膜が得られ、延伸切れ

の多発による生産性低下の懼れもない。また、同時に二輪延伸の場合には、面積倍率(=総延伸倍率×横延伸倍率)は2～50倍が好ましく、更に好ましくは4～40倍である。面積倍率がこの範囲であれば優れた特性を持つ多孔膜が得られ、延伸切れの多発による生産性低下の懼れもない。

【0048】本発明の多孔膜は、必要に応じ二段目の延伸を行うが、二段目の延伸温度は、結晶性ポリプロピレン(A)の融点T_mより10℃以上低いことが好ましい。また、該延伸温度がプロピレン-α-オレフィン共重合体(B)の融点T_mより高い場合には、空隙率がそれほど増加せず、得られる多孔膜の厚さが低減する傾向がある。更に、該延伸温度がT_mより低い場合には、空隙率が増加するが、厚さがあり低減しない傾向がある。

【0049】二段目の延伸倍率は、多孔膜の用途の要求特性により決定されるが、一般に1.5～7倍であり、延伸倍率が1.5倍未満の場合には延伸効果が不十分となり、7倍を超えると延伸切れが多発し、生産性が低下する懼れがある。

【0050】上記の延伸工程で細孔が形成された孔膜となつた膜状成形物は、次いで熱処理されることが好ましい。この熱処理は、形成された細孔を保持するための熱固定を主なる目的とするものであり、通常、加熱ロール上、加熱ロールまたは熱風循環炉を通過することによって行なわれる。

【0051】この熱処理(熱固定)は、延伸状態を保持したまま多孔膜となつた膜状成形物を結晶性ポリプロピレン(A)の融点T_mより5～60℃低い温度に加熱し、緩和率を0～50%することにより実施される。加熱温度が上記の上限温度より高いと、形成された細孔が閉塞することもあり、また、温度が上記の下限温度より低いと熱固定が不十分となり易く、後に細孔が閉鎖したり、またポリオレフィン樹脂多孔膜として使用する際に温度変化により収縮を起こし易くなる。

【0052】本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜の厚さは、特に限定されるものではないが、生産性の観点から1.0～10.0μm程度が好ましい。

【0053】本発明のオレフィン樹脂多孔膜には、必要に応じ、界面活性剤処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理、スルホン化処理、紫外線処理、放射線グラフト処理等の親水化処理を施すことができ、また各種塗膜を形成することができる。

【0054】上記の方法で得られるポリオレフィン樹脂多孔膜は、従来の多孔膜と同様に、空気清浄化や水処理用の濾過膜または分離膜、電池や電気分解用のセパレータ、建材や衣料等の透湿防水用途等、各種の分野に用いられることができる。

【0055】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を具

体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。尚、実施例及び比較例における測定及び評価は、下記方法により実施した。

【0056】(1) 空隙率：延伸前のフィルム多孔膜から $100 \times 100 \text{ mm}$ のサンプルを切り出し、該サンプルの重量と厚みを測定し、下記計算式により求めた。

$$\text{空隙率} (\%) = (1 - \text{高比重} / \text{真比重}) \times 100$$

高比重 = サンプル重量 (mg) ÷ ($10 \times$ サンプル厚み (μm))

なお、真比重は、延伸前の多孔化されていないサンプル $100 \times 100 \text{ mm}$ について(株)東洋精機製作所製の自動比重計 DENSIMETER, D-Sにて測定した。

【0057】(2) 平均細孔径及び最大細孔径：ASTM F316-86 及び ASTM E128に基づいて、Perm-Porometer (POROUS MATERIALS INC. 製)にて測定した。

【0058】(3) 透湿度：JIS Z 0208 に準じて測定した。

【0059】(4) メルトフローレート (MFR)：JIS K 7210 に準拠し、温度 230°C 、荷重 2.18 N の条件下で測定した。

【0060】実施例1～5及び比較例1、2

1) 多孔膜形成用樹脂組成物の作成
表1に示すポリオレフィン樹脂に、フェノール系酸化防止剤としてテトラキス【メチレン-3-(3', 5'-ジエトキシペルメチル)エチレン】(テラキス【メチレン-3-(3', 5'-ジエトキシペルメチル)エチレン】)を 0.1 重量%、リン系酸化防止剤としてトリス(2, 4-ジエトキシペルメチル)オフスマタイトを 0.1 重量%、中和剤としてステアリン酸カルシウムを 0.1 重量%配合し、ヘンセルミキサー(商品名)で混合後、2軸押出機(口径 5 mm)を用いて溶融混練してペレット化し、多孔膜形成用樹脂組成物を得た。尚、ここで用いたポリオレフィン樹脂(C)は、連続重合法により1段目で結晶性ポリプロピレン(A)を重合し、2段目でプロビレノ-オレフィン共重合体(B) (プロビレン-エチレン共重合体)を重合することによって得たものである。

【0061】2) 製膜工程／未延伸膜状成形物の作成
得られたペレット状の樹脂組成物を、リップ幅 120 mm のTダイを装備した 20 mm 押出機を用い、押出温度 280°C 、吐出量 4 kg/h で溶融し押出しながらリ

ップ幅 120 mm を有するTダイのリップクリアランスを 0.2 mm となるように調整し、該リップより膜状に押出し、 80°C の冷却ロール上で冷却固化し、幅 100 mm 、厚さ $200 \mu\text{m}$ の膜状成形物を作成した。尚、溶融状態にある膜状成形物を冷却固化する際に冷却ロールとの非接触面はエアーナイフにより空冷を実施した。

【0062】3) 延伸工程

前記膜状成形物を、縦方向(MD方向)を拘束しながら、延伸温度 23°C 、変形速度 $200\%/\text{秒}$ 、延伸倍率3倍の条件で横方向(TD方向)に延伸したのち、更に、延伸温度 100°C 、変形速度 $1.000\%/\text{秒}$ 、延伸倍率3倍の条件で縦方向(MD方向)に延伸しポリオレフィン樹脂多孔膜を得た。尚、実施例4では、横方向への延伸時に、延伸倍率2.5倍にて延伸しポリオレフィン樹脂多孔膜とした。また、比較例2では、横方向への延伸時に、延伸倍率1.5倍未満で延伸切れが発生し延伸性に劣るものであり、横延伸倍率1.2倍程度の僅かな延伸では多孔膜としての特性は得られなかった。

【0063】比較例3

ポリオレフィン樹脂を、プロピレン単独重合体の結晶性ポリプロピレン 50 重量%とエチレン単独重合体 50 重量%とする以外は実施例1と同様に実施したが、横方向への延伸時に、延伸倍率1.5倍未満で延伸切れが発生し延伸性に劣るものであった。また、横延伸倍率1.2倍程度の僅かな延伸では多孔膜としての特性は得られなかった。

【0064】実施例6～7、比較例4

製膜工程において、ダイのリップクリアランスが 0.6 mm 、 1.2 mm 及び 2.0 mm となるように調整した以外は実施例4と同様に実施した。

【0065】実施例8

横延伸倍率を5倍、縦延伸倍率を6倍とする以外は、実施例4と同様に実施した。

【0066】実施例9、比較例5

横延伸温度を 80°C 、 120°C とする以外は、実施例4と同様に実施した。

【0067】実施例10

縦方向への延伸は実施せず、横方向への延伸だけを行った他は、実施例4と同様に実施した。

【0068】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
(1) ガラス化樹脂 (A)							
結晶性PP ¹ 合量	wt%	83.5	76.9	67	52	80	100
結晶性PP ¹ 中のアーレン合量	wt%	100	100	100	100	100	80
共重合体 ² 合量	wt%	16.5	23.1	33	48	20	0
共重合体 ² 中のアーレン合量	wt%	64	60	60	64	27	0
アーレン樹脂 (B) のMFR _{pp}	g/10min	2.8	3.4	0.5	0.4	5.5	2
結晶性PP ¹ 中のMFR _{pp}	g/10min	3.2	5	0.5	0.4	9.2	22
MFR _{pp} ²		2	2	1	1	13.1	75
(2) 多孔膜の特性							
厚み	μm	25	27	34	44	24	22
空隙率	%	12	18	34	50	10	0
平均細孔径	μm	2.0	1.8	1.4	1.2	5.8	測定不可
透湿度	g/m ² /24hr	550	700	2100	3200	640	10

*1 結晶性PP；結晶性PP¹中のアーレン合量

*2 共重合体；アーレン-α-メチルアセチル共重合体 (B)

*3 MFR比=結晶性PP (A) のMFR_{pp}/共重合体 (B) のMFR_{pp}

*4 表中の「測定不可」は、透孔がなく透気性がないことを示す。

【0069】

【表2】

	実施例					比較例	
	6	7	8	9	10	4	5
(1) 加工条件							
①製膜工程							
リバーブ時間	min	0.6	1.2	0.2	0.2	0.2	2
製膜速度	mm/min	3.70	3.70	3.70	3.70	3.70	0.2
ドライ比		3.0	7.2	1.2	1.2	1.2	3.70
②延伸工程							
横延伸倍率		3	3	5	3	3	3
横延伸温度	°C	23	23	23	80	23	120
縱延伸倍率		3	3	6	3	3	3
縱延伸温度	°C	100	100	100	100	100	100
(2) 多孔膜の特性							
厚み	μm	36	28	19	33	93	23
空隙率	%	38	21	65	32	28	5
平均細孔径	μm	0.8	0.7	1.4	1.2	0.8	測定不可
透湿度	g/m ² /24hr	1800	640	7200	2000	1500	20

【0070】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜は、結晶性ポリプロピレン (A) 中にプロピレン-α-オレフィン共重合体 (B) が微分散した特定のポリプロピレン樹脂を用いることにより低温時の延伸性を向上させ、共重合体 (B) 領域に共重合体 (B) の開裂による細孔を形成させて得られた、空隙率や透湿度等の多孔膜特性に優れた多孔膜である。また、本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜は、従来のような複雑な製造工程を用いないで得られた経済的な多孔膜であり、分離膜、電池セパレータ、通気防水材等の用途に好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリオレフィン樹脂多孔膜の観察面を示す概念図である。

【図2】実施例4で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜のMD断面の電子顕微鏡写真 (倍率: 5000倍) である。

【図3】実施例4で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜のTD断面の電子顕微鏡写真 (倍率: 5000倍) である。

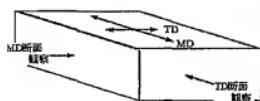
【図4】実施例4で得られたポリオレフィン樹脂多孔膜のポリプロピレン-α-オレフィン共重合体領域付近のTD断面の透過型電子顕微鏡写真である。

【図5】図4を説明する概念図。

【符号の説明】

- A : 結晶性ポリオレフィン (A)
- B : プロピレン-α-オレフィン共重合体 (B)
- D : 共重合体 (B) 領域に形成された細孔

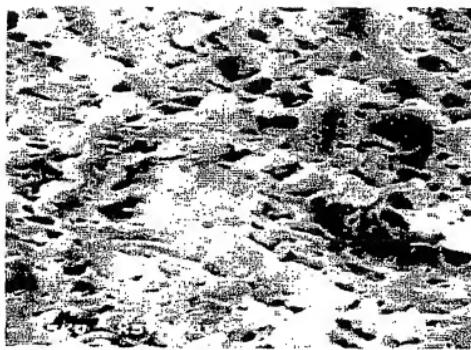
【図1】



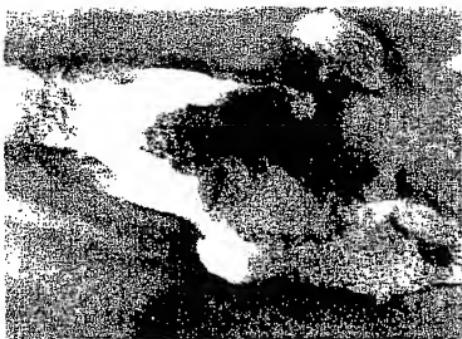
【図2】



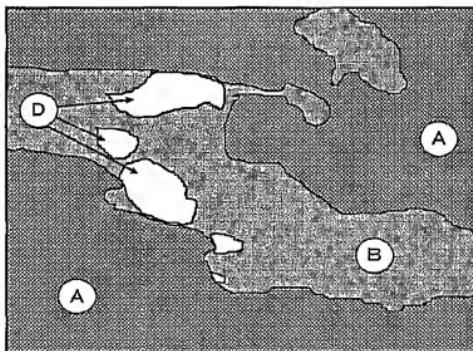
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山内 淳一
千葉県市原市五井海岸5番地の1 チップ
石油化学株式会社加工品開発研究所内

Fターミナル
4F074 AA24 AA25 AA25A CA01
CA02 CA03 CA04 CA06 CA07
CC02Y CC04Y CC04Z CC32Y
CC32Z DA02 DA03 DA24
DA38 DA49 DA59
4J002 BB12W BB14W BB14X BB15W
BB15X BP02W FD010 FD070
FD100 FD170 FD200
5H021 BB02 BB04 BB05 BB09 EE04
EE15 HH00 HH02 HH03 HH06
HH07 HH10